

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1c971 U.S. PTO  
10/087247  
03/01/02



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 68302 호  
Application Number : PATENT-2001-0068302

출원년월일 : 2001년 11월 02일  
Date of Application : NOV 02, 2001

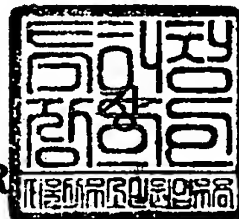
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) : SAMSUNG SDI CO., LTD.



2002 년 02 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER





920011000036



10111010000000000000

방식 심사 관	담 당	심 사 관

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0001

【제출일자】 2001.11.02

【발명의 국문명칭】 탄소질 재료 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

【발명의 영문명칭】 CARBONACEOUS MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY  
COMPRISING THE SAME

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【명칭】 유미특허법인(대표변리사김원호송만호)

【대리인코드】 9-2001-100003-6

【지정된 변리사】 오원석

【포괄위임등록번호】 2001-041982-6

【발명자】

【성명의 국문표기】 마쓰바라 게이코

【성명의 영문표기】 MATSUBARA, KEIKO

【주소】 카나가와켄 요코하마시 꾸루미-구 수가사와-초 2-7

【국적】 JP

【발명자】

【성명의 국문표기】 쓰노 토시아키

【성명의 영문표기】 TSUNO, TOSHIAKI

【주소】 카나가와켄 요코하마시 꾸루미-구 수가사와-초 2-7

【국적】 JP

【발명자】

【성명의 국문표기】 심규윤

【성명의 영문표기】 SHEEM, KYOU YOON

【주민등록번호】 690216-1674819

【우편번호】 330-754

【주소】 충청남도 천안시 두정동 극동늘푸른아파트 110동 1604호

【국적】 KR

【우선권주장】

【출원국명】 JP

【출원종류】 특허

【출원번호】 JP-P-2001-00058399

【출원일자】 2001.03.02

【증명서류】 미첨부

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

유미특허법인(대표변리사김원호송만호) (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	22	면	22,000	원
【우선권주장료】	1	건	26,000	원
【심사청구료】	8	항	365,000	원
【합계】			442,000	원

【첨부서류】 1. 요약서· 명세서(도면)\_1통

2. 우선권증명서류 및 동 번역문\_1통[추후제출]

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 탄소질 재료 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 본 발명의 탄소질 재료는 X-선 광각회절에 의한 (002) 면의 면간격  $d_{002}$ 가 0.337nm 미만인 흑연 입자의 주위에, 규소 및 탄소를 함유하고 상기 흑연 입자보다 입경이 작은 복합입자가 분산 배치되어 있고, 또한 상기 흑연 입자 및 상기 복합입자가 0.37nm 이상의 면간격  $d_{002}$ 를 가지는 비정질 탄소막에 의해서 피복되어 있고, 상기 복합입자는 결정질규소로 이루어지는 Si 미립자의 주위에 도전성 탄소재가 배치되고, 상기 Si 미립자 및 상기 도전성 탄소재가 경질탄소막에 의해 피복되어 있고, 상기 Si 미립자는 결정질 Si 상중에  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 석출된 것을 특징으로 한다.

본 발명은 충방전용량이 높고 사이클 수명특성이 우수한 탄소질 재료를 제공한다.

### 【대표도】

도 1

### 【색인어】

탄소질 재료, 리튬 이차 전지, 흑연, 음극, 경질

【명세서】

【발명의 명칭】

탄소질 재료 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지{CARBONACEOUS MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME}

### 【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소질 재료의 일예를 나타내는 단면모식도이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄소질 재료의 일예를 나타내는 단면모식도이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소질 재료의 일예를 나타내는 단면모식도이다.
- <4> 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 탄소질 재료의 일예를 나타내는 단면모식도이다.
- <5> 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 탄소질 재료에 포함되는 복합입자의 일예를 나타내는 단면모식도이다.
- <6> 도 6은 가열 뒤의 Si 미립자의 X-선 회절패턴을 도시한 도면이다.
- <7> \*도면의 주요부분에 대한 부호의 설명\*
- <8> 1 : 탄소질 재료                      2 : 흑연 입자
- <9> 3 : 복합 입자                          4 : 비정질 탄소막
- <10> 5 : Si 미립자                          6 : 도전성 탄소재

<11>

## 7 : 경질탄소막

### 【발명의 상세한 설명】

### 【발명의 목적】

### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<12>

### [발명이 속하는 기술분야]

<13>

본 발명은 탄소질 재료 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 충방전용량이 높고 사이클 수명특성이 우수한 탄소질 재료 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<14>

### [종래기술]

<15>

소형 경량화 및 고성능화가 앞서가는 휴대전자 기기의 필요에 대응하기 위하여 리튬 이차 전지의 고용량화가 시급한 과제로 대두되고 있다.

<16>

그러나, 리튬 이차 전지의 음극 활물질의 하나인 흑연은 372mAh/g의 이론용량을 가지지만, 이것보다도 고용량인 음극 활물질을 얻고자 하기 위해서는 비정질 탄소재 또는 탄소재료를 대체할 수 있는 신규재료의 개발을 진행시킬 필요가 있다.

<17>

흑연을 대체할 수 있는 신규재료로서는 종래부터 규소나 그 화합물이 검토되어 오고 있다. 규소나 그 화합물은 규소자체가 리튬과 합금을 형성하고, 흑연보다도 큰 전기용량을 얻는 것으로 알려져 있다.

<18>

그래서 최근에는 리튬 이차 전지의 음극 재료로서, (1)흑연에 규소화합물의 분말을 단순히 혼합한 재료, (2)실란커플링제 등을 이용하여 흑연표면에 미분발의 규소화합물 등을 화학적으로 고정한 재료 및 (3)흑연계 탄소물질과 Si 등의 금속물

질을 비정질인 탄소물질로 결합 또는 피복한 재료가 제안되어 오고 있다.

<19>

그러나, 상기한 (1)흑연에 규소화합물의 분말을 단순히 혼합한 재료는 흑연과 규소화합물이 반드시 밀착되어 있지 않기 때문에, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 흑연이 팽창·수축했을 때에 규소화합물이 흑연으로부터 유리되며, 이 규소화합물 자체가 전자전도성이 낮기 때문에, 규소화합물이 음극 활물질로서 충분히 이용되지 않게 되어, 리튬 이차 전지의 사이클특성이 저하된다는 문제점이 있다.

<20>

또한, 상기한 (2)실란커플링제 등을 이용하여 흑연표면에 미분말의 규소화합물 등을 화학적으로 고정한 재료는 충방전사이클이 초기 중에는 흑연에 규소화합물이 밀착된 상태로 유지되어 규소화합물이 흑연과 같이 음극 활물질로서 기능하지만, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 리튬과의 합금형성에 따라 규소화합물 자체가 팽창하여, 이에 따라 실란커플링제에 의한 결합을 파괴하여 규소화합물이 흑연으로부터 유리되어, 규소화합물이 음극 활물질로서 충분히 이용될 수 없어서, 리튬 이차 전지의 사이클특성이 저하된다는 문제점이 있다. 또한 음극 재료 제조시에 실란커플링처리가 균질하게 행해지지 않는 경우가 있어, 안정된 품질의 음극 재료를 용이하게 제조할 수 없다는 문제점이 있다.

<21>

또한, 상기한 (3)흑연계탄소물질과 Si 등의 금속물질을 비정질인 탄소물질로 결합 또는 피복한 재료는 (2)실란커플링제 등을 이용하여 흑연표면에 미분말의 규소화합물 등을 화학적으로 고정한 재료의 상기 문제점과 동일한 문제점이 있다. 즉, 충방전사이클이 진행되면, 리튬과의 합금형성에 따른 금속물질 자체의 팽창에 의해 비정질탄소물질에 의한 결합이 파괴되어 금속물질이 흑연계탄소물질로부터 유



리되어, 금속물질이 음극 활물질로서 충분히 이용되지 않게 되어, 사이클특성이 저하된다는 문제점이 있었다.

<23> 또한, 일본특개평 제5-74463호에는 음극 활물질로 실리콘 단결정을 이용한 예가 기재되어 있으나, 실리콘 단결정의 저온 성능이 나쁘고, 또한 전해염으로  $\text{LiBF}_4$  등의 루이스산염을 이용한 전해질을 이용하면 각 사이클의 충방전 효율이 낮고, 사이클 열화가 일어나는 문제가 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<23> 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 충방전 용량이 높고 사이클 수명특성이 우수한 탄소질 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<24> 또한, 본 발명은 상기 탄소질 재료를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 【발명의 구성】

<25> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 탄소질 재료는 하기의 구성을 가진다.

<26> 본 발명의 탄소질 재료는 X-선 광각회절에 의한 (002) 면의 면간격  $d_{002}$ 가 0.337nm 미만인 흑연 입자의 주위에, 규소 및 탄소를 함유하고 상기 흑연 입자보다 입경이 작은 복합입자가 분산 배치되어 있고, 또한 상기 흑연 입자 및 상기 복합입자가 0.37nm 이상의 면간격  $d_{002}$ 를 가지는 비정질 탄소막에 의해서 피복되어 있고, 상기 복합입자는 결정질규소로 이루어지는 Si 미립자의 주위에 도전성 탄소재가 배

치되어 있고, 상기 Si 미립자 및 상기 도전성 탄소재가 경질탄소막에 의해 피복되어 이루어져 있고, 상기 Si 미립자는 결정질 Si 상 중에  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 석출된 것을 특징으로 한다.

<27>           또, 본 발명에 있어서, 「주위에」는 흑연 입자에 대한 복합입자의 위치관계를 나타내는 것으로서, 흑연 입자의 「표면상 또는 표면근방」을 의미한다.

<28>           또, 「주위에」는 Si 미립자에 대한 도전성 탄소재의 위치관계를 나타내는 것으로서, Si 미립자의 「표면상 또는 표면근방」을 의미한다.

<29>           또한, 「분산되어 배치」는 복수의 복합입자가 응집하는 일없이 서로 분산된 상태로, 흑연 입자의 표면에 접합 또는 표면에서 약간 떨어져 위치하고 있는 상태를 의미한다.

<30>           또한, 「피복」은 피복대상입자를 완전히 덮어서 피복대상입자들끼리 결합시키는 상태를 의미한다. 이 경우, 피복대상입자는 반드시 직접 접하고 있지 않고 있더라도 좋다.

<31>           구체적으로는, 흑연 입자 및 복합입자를 비정질 탄소막에 의해서 피복한다는 것은 흑연 및 복합입자를 비정질 탄소막에 의해서 완전히 덮어 흑연 입자와 복합입자를 결합시키는 것이나, 비정질 탄소막 중에 복합입자를 배치하여 흑연 입자의 표면에 근접시키는 것을 의미한다.

<32>           마찬가지로, Si 미립자 및 도전성 탄소재를 경질탄소막에 의해서 피복한다는 것은 Si 미립자 및 도전성 탄소재를 경질탄소막에 의해서 완전히 덮어, Si 미립자

와 도전성 탄소재를 결합시키는 것이나, 경질탄소막 중에 도전성 탄소재를 배치하여 Si 미립자표면에 근접시키는 것을 의미한다.

<33> 또한, 「석출」은 결정상의 상태를 설명하는 용어이며, 모상 중에 모상과 조성이 다른 석출상이 형성된 상태를 의미한다. 즉,  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 Si 상 중에 일체불가분에 포함된 상태를 의미하는 것이고,  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 서로 물리적으로 분리된 상태를 말하는 것이 아니다.

<34> 이러한 탄소질 재료에서는 흑연 입자 및 Si 미립자가 Li를 흡장하기 때문에 흑연 입자를 단독으로 사용하는 경우보다 충방전용량이 향상된다.

<35> 또한, 흑연 입자에 대하여, 고비저항인 Si 미립자의 주위에 도전성 탄소재를 배치하는 것으로, Si 미립자의 결보기상 도전성을 향상시킨다.

<36> 또한, Si 미립자를 경질탄소막으로 피복함으로써, Li의 흡장·방출에 따르는 Si 미립자의 체적팽창·수축이 기계적으로 억제된다.

<37> 또한, 흑연 입자와 복합입자를 비정질 탄소막으로 덮으면 흑연 입자가 직접 전해액에 닿지 않아서 전해액 분해가 억제되고, 복합입자가 흑연 입자로부터 탈락하는 일이 없고, 또한 충전에 의한 체적팽창에 기인하는 Si 미립자의 미분화를 방지한다.

<38> 또한, 결정질  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 석출함으로써, 상대적으로 Si 상의 함유량이 저감되고  $\text{SiO}_2$  상에 왜곡을 부여하여 결정성을 저하시키고, 과도의 Li 흡장이 억제된다. 이에 따라, Li의 흡장·방출에 의한 Si 미립자의 팽창·수축이 적

절히 억제된다.  $\text{SiO}_2$  상,  $\text{SiC}$  상 및  $\text{SiB}_4$  상은  $\text{Li}$ 과 반응하지 않기 때문에 자체가 용량을 갖지 않지만,  $\text{Li}$  이온의 확산을 촉진하고  $\text{Si}$  미립자의 체적팽창에 의한 미분화가 억제된다.

<39> 또한,  $\text{SiO}_2$  상,  $\text{SiC}$  상 및  $\text{SiB}_4$  상 모두를 포함하기 때문에 상기의 기능을 효과적으로 얻을 수 있다.

<40> 본 발명의 탄소질 재료는 충방전용량을 높게 하고  $\text{Si}$  미립자의 체적팽창 및 복합입자의 탈락 및 충전에 의한 체적팽창에 기인하는  $\text{Si}$  미립자의 미분화를 억제하여 사이클 수명특성의 저하를 방지한다.

<41> 본 발명의 탄소질 재료에  $\text{Si}$ 와 탄소가 0.1:99.9 내지 50:50 의 중량비로 혼합되어 있는 것이 바람직하다. 상기  $\text{Si}:\text{C}$ 의 중량비가 0.1:99.9 미만이면 실리콘 방전특성 향상 효과가 없고, 50:50을 초과하면 체적팽창에 기인하는  $\text{Si}$  미립자의 미분화를 억제하는 효과가 미비하다는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

<42> 특히,  $\text{Si}$  미립자의 체적팽창에 의한 흑연 입자로부터의 해리를 방지하여 사이클효율의 저하를 보다 효과적으로 방지할 수 있게 된다. 또,  $\text{Li}$  이온의 확산속도가 빨라지는 것에 의해, 활물질이 고밀도로 충전된 전극에 있어서도 민첩한  $\text{Li}$  이온의 흡장·방출이 가능하여 충방전효율이 향상된다.

<43> 또한, 본 발명의 탄소질 재료는 X-선 광각회절에 의한  $\text{Si}$  상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{Si}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiO}_2$  상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{SiO}_2}$ 로 하여, 상기  $\text{SiC}$  상의 (111)면의 회절에의 강도를  $P_{\text{SiC}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiB}_4$  상의 (104)면의 회

절히 억제된다.  $\text{SiO}_2$  상,  $\text{SiC}$  상 및  $\text{SiB}_4$  상은  $\text{Li}$ 과 반응하지 않기 때문에 자체가 용량을 갖지 않지만,  $\text{Li}$  이온의 확산을 촉진하고  $\text{Si}$  미립자의 체적팽창에 의한 미분화가 억제된다.

<39> 또한,  $\text{SiO}_2$  상,  $\text{SiC}$  상 및  $\text{SiB}_4$  상 모두를 포함하기 때문에 상기의 기능을 효과적으로 얻을 수 있다.

<40> 본 발명의 탄소질 재료는 충방전용량을 높게 하고  $\text{Si}$  미립자의 체적팽창 및 복합입자의 탈락 및 충전에 의한 체적팽창에 기인하는  $\text{Si}$  미립자의 미분화를 억제하여 사이클 수명특성의 저하를 방지한다.

<41> 본 발명의 탄소질 재료에  $\text{Si}$ 와 탄소가 0.1:99.9 내지 50:50 의 중량비로 혼합되어 있는 것이 바람직하다. 상기  $\text{Si}:\text{C}$ 의 중량비가 0.1:99.9 미만이면 실리콘 방전특성 향상 효과가 없고, 50:50을 초과하면 체적팽창에 기인하는  $\text{Si}$  미립자의 미분화를 억제하는 효과가 미비하다는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

<42> 특히,  $\text{Si}$  미립자의 체적팽창에 의한 흑연 입자로부터의 해리를 방지하여 사이클효율의 저하를 보다 효과적으로 방지할 수 있게 된다. 또,  $\text{Li}$  이온의 확산속도가 빨라지는 것에 의해, 활물질이 고밀도로 충전된 전극에 있어서도 민첩한  $\text{Li}$  이온의 흡장·방출이 가능하여 충방전효율이 향상된다.

<43> 또한, 본 발명의 탄소질 재료는 X-선 광각회절에 의한  $\text{Si}$  상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{Si}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiO}_2$  상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{SiO}_2}$ 로 하여, 상기  $\text{SiC}$  상의 (111)면의 회절에의 강도를  $P_{\text{SiC}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiB}_4$  상의 (104)면의 회

질의 강도를  $P_{SiB}$ 로 했을 때,  $P_{SiO_2}/P_{Si}$ 가 0.005 이상 0.1 이하이며,  $P_{SiC}/P_{Si}$ 가 0.005 이상 0.1 이하이며,  $P_{SiB}/P_{SiO_2}$ 가 0.1 이상 5.0 이하이며,  $P_{SiB}/P_{SiC}$ 가 0.1 이상 5.0 이하인 것을 특징으로 한다.

<44> 이러한 탄소질 재료는 각 상의 회절 강도비가 상기의 범위에 있기 때문에 Si 상의 함유량이 극단적으로 저하되는 일이 없고, Li 흡장량이 저하되는 일이 없다. 또,  $SiO_2$  상, SiC 상 및  $SiB_4$  상의 함유량을 최적화함으로써, Si 미립자의 체적팽창 수축을 억제한다.

<45> 따라서, 탄소질 재료의 충방전용량을 크게 하고, 또한 Si 미립자의 체적팽창에 의한 흑연 입자로부터의 해리 및 충전에 의한 체적팽창에 기인하는 Si 미립자의 미분화를 방지하여, 사이클 수명특성의 저하를 방지한다.

<46> 또한, 본 발명의 탄소질 재료는 상기 흑연 입자의 입경이  $2\mu m$  이상  $70\mu m$  이하의 범위에 있고, 상기 복합입자의 입경이 50nm 이상  $2\mu m$  이하의 범위에 있고, 상기 비정질 탄소막의 막 두께가 50nm 이상  $5\mu m$  이하의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

<47> 흑연 입자의 입경이  $2\mu m$  미만인 경우에는, 흑연 입자의 입경이 복합입자의 입경보다 상대적으로 작아져, 복합입자를 흑연 입자의 표면에 균일하게 부착시키기 어렵기 때문에 바람직하지 않고, 입경이  $70\mu m$  이상이면 집전체와의 밀착성이 저하됨과 동시에 전극내의 공극도 커지기 때문에 바람직하지 않다.

<48> 또한, 복합입자의 입경을 50nm 이상  $2\mu m$  이하, 바람직하게는 50nm 이상 500

nm 이하로 하는 것은 흑연 입자의 표면에 복합입자를 분산 배치시키기 위해서 복합 입자의 입경을 흑연 입자의 최소 입경인  $2\mu\text{m}$  이하로 할 필요가 있기 때문이며, 또 입경을 500nm 이하로 하면 팽창·수축에 의한 복합입자의 체적변화를 작게 할 수 있기 때문이다. 또한 입경이 50nm 이하에서는 복합입자에 포함되는 Si 미립자의 결정구조의 붕괴가 심해져, Li 흡장량이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<49> 또한, 비정질 탄소막의 막 두께를 50nm 미만으로 하면, 흑연 입자가 비정질 탄소막에 의해서 완전히 피복되지 않을 우려가 있고, 흑연 입자로부터의 복합입자의 탈락을 방지할 수 없게 되고 전해액 분해를 방지할 수 없게 될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않고, 막 두께가  $5\mu\text{m}$  이상이면 리튬이온이 흑연 입자까지 도달하지 않고, Li 이온의 흡장량이 저하되고 충방전용량이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<50> 또한, 본 발명의 탄소질 재료는 상기 Si 미립자의 입경이 10nm 이상 2nm 미만의 범위에 있고, 상기 도전성 탄소재의 비저항이  $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  이하이며, 또한 상기 경질탄소막의 굽힘 강도가  $500 \text{ kg/cm}^2$  이상이고 막 두께가 10nm 이상  $1\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 한다.

<51> Si 미립자의 입경을 10nm 이상으로 하는 것은 Si 미립자의 결정구조의 붕괴를 방지하고, Li 흡장량을 향상시키기 위해서이며; 입경을  $2\mu\text{m}$  미만으로 하는 것은, 복합입자의 입경을 흑연 입자의 최소입경인  $2\mu\text{m}$ 보다 작게 하기 위해서이다.

<52> 또한, 도전성 탄소재의 비저항을  $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  이하로 하는 것은 Si 미립자에

충분한 도전성을 부여하기 위해서이다.

<53> 또한, 경질탄소막의 굽힘 강도를  $500 \text{ kg/cm}^2$  이상으로 하는 것은 Li의 흡장·방출에 따르는 Si 미립자의 팽창·수축을 기계적으로 억제하여 체적변화를 작게 하기 위해서이며, 경질탄소막의 막 두께를  $10\text{nm}$  이상  $1\mu\text{m}$  이하로 하는 것은, 막 두께가  $10\text{nm}$  미만이면 도전성 탄소재와 Si 미립자와의 결합력이 저하되고 복합입자의 체적팽창을 억제하는 효과가 없어져 바람직하지 않기 때문이며, 막 두께가  $1\mu\text{m}$  이상이면, 리튬 이온이 Si 미립자까지 도달하지 않고, 충방전용량이 저하되어 버리기 때문에 바람직하지 않다.

<54> 또한, 본 발명의 리튬 이차 전지용 탄소질 재료는 상기 복합입자의 함유량이 1 중량% 이상 25 중량% 이하인 것을 특징으로 한다. 복합입자의 함유량이 1 중량% 미만인 경우에는, 탄소재료만을 활물질로 한 경우보다 높은 충방전용량을 얻을 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 복합입자의 함유량이 25 중량% 이상이면, 탄소재료부분의 기여가 적어져, 방전초기에서 Si의 반응 전위 가까이까지 전압이 증가하여 버리기 때문에 바람직하지 않고, 또한, 복합입자사이의 거리가 좁아지고 재응집화하여 Si 미립자에 의한 체적팽창·수축이 일어나기 쉬워 사이클 수명특성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<55> 다음에 본 발명의 리튬 이차 전지는 상기한 탄소질 재료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<56> 이러한 리튬 이차 전지는 예를 들면, 양극; 전해질 및 상기의 음극재료를 가지는 음극을 적어도 가지는 것으로, 원통모양, 각형, 코인형 또는 시트형 등의 여



러 가지 형상으로 이루어진다. 또한, 본 발명의 리튬 이차 전지는 상기 형태에 한정되는 것이 아니라, 이 외의 형태로 이루어지는 수도 있다.

<57> 이러한 리튬 이차 전지에 의하면, 에너지 밀도가 높고, 사이클 수명특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구성할 수가 있다.

<58> 다음에, 본 발명의 탄소질 재료의 제조 방법은 결정질규소로 이루어지는 Si 미립자를  $B_2O_3$  분말과 동시에 탄소도가니 속에서  $1300^{\circ}C$  이상  $1400^{\circ}C$  이하에 소성함으로써, 결정질 Si 상 중에  $SiO_2$  상, SiC 상 및  $SiB_4$  상을 석출시키는 공정과 상기 Si 미립자에 도전성 탄소재를 부착하고, 상기 Si 미립자를 덮는 고분자 재료막을 형성하여 복합입자 전구체로 하고 또한, 상기 복합입자 전구체를 소성함으로써 상기 고분자피막을 경질탄소막으로 하는 복합입자를 얻는 공정과 흑연 입자에 상기 Si 미립자를 부착하고 상기 흑연 입자를 덮는 고분자 재료 피막을 형성하여 탄소질 재료 전구체로 하고 또한, 상기 탄소질 재료 전구체를 소성함으로써 상기 고분자피막을 비정질 탄소막으로 하는 탄소질 재료를 얻는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<59> 이하 본 발명의 실시의 형태를 도면을 참조하여 설명한다.

<60> 도 1 내지 도 4는 본 발명의 리튬 이차 전지용 탄소질 재료의 단면모식도를 나타낸다. 이 탄소질 재료는 흑연 입자의 주위에 복합입자가 분산되어 배치되고, 또한 흑연 입자와 복합입자가 비정질 탄소막에 의해서 피복되어 이루어지는 것이다.

<61>           여기에서, 「주위에」는 흑연 입자에 대한 복합입자의 위치관계를 나타내는 것으로서, 흑연 입자의 「표면상 또는 표면근방」을 의미한다. 즉, 복합입자가 흑연 입자의 표면에 접합한 상태와 복합입자가 흑연 입자의 표면에서 떨어져 흑연 입자의 주위에 위치하는 것을 포함한다.

<62>           또한, 「분산되어 배치」는 복수의 복합입자가 서로 분산된 상태로 흑연 입자의 표면에 접합 또는 표면에서 약간 떨어져 위치하고 있는 상태를 의미한다. 또한 복합입자끼리 응집하지않은 정도로 서로 접촉하고 있더라도 된다.

<63>           또한, 「피복」은 피복대상입자를 완전히 덮어 피복대상입자끼리를 결합시키는 상태를 의미한다. 이 경우, 피복대상입자는 반드시 직접 접하지 않고 있더라도 좋다.

<64>           구체적으로는, 흑연 입자 및 복합입자를 비정질 탄소막에 의해서 피복한다는 것은 흑연 및 복합입자를 비정질 탄소막에 의해서 완전히 덮어 흑연 입자와 복합입자를 결합시키는 것이나, 비정질 탄소막 중에 복합입자를 배치하여 흑연 입자 표면에 근접시키는 것을 의미한다.

<65>           따라서 본 발명의 탄소질 재료에는 하기의 여러 가지 형태의 것이 포함된다.

<66>           예를 들면, 도 1에 나타내는 탄소질 재료(1)는 흑연 입자(2)의 표면에 복수의 복합 입자(3)가 서로 분산된 상태로 접합하여, 비정질 탄소막(4)이 복합 입자(3)의 입경보다도 작게 또한 균일한 막 두께로 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)을 피복함으로써 구성된다.

<67>           또한, 도 2에 나타내는 탄소질 재료(1)는 복수의 흑연 입자(2)의 표면에 복

수의 복합 입자(3)가 서로 분산된 상태로 접합하여, 비정질 탄소막(4)이 복합 입자(3)의 입경보다도 크게 또한 균일한 막 두께로 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)를 덮도록 형성되어 있고 이 비정질 탄소막(4)에 의해서 복수의 흑연 입자(2)가 결합되어 구성된다. 도 2는 2개 또는 3개의 흑연 입자(2)가 비정질 탄소막(4)에 의해서 결합되어 있는 상태를 나타내지만, 이에 한정되지 않고 4개 이상의 흑연 입자(2)가 비정질 탄소막(4)에 의해서 결합되어 있더라도 좋다.

<68>

또한, 도 3에 나타내는 탄소질 재료(1)는 흑연 입자(2)의 표면에 복수의 복합 입자(3)가 서로 분산된 상태로 접합하여, 비정질 탄소막(4)이 이 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)를 피복함으로써 구성된다. 도 3에 나타내는 비정질 탄소막(4)의 막 두께는 불균일이며, 예를 들면, 흑연 입자(2)만을 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다 크게 설정되어, 복합 입자(3)를 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다 작게 설정되어 있다.

<69>

또한, 도 4에 나타내는 탄소질 재료(1)는 흑연 입자(2)의 표면에 복수의 복합 입자(3)가 서로 분산된 상태로 접합하여 비정질 탄소막(4)이 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)를 피복함으로써 구성된다. 도 4에 나타내는 비정질 탄소막(4)의 막 두께는 불균일이며, 예를 들면, 흑연 입자(2)만을 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다도 크게 설정되어 있고, 복합 입자(3)을 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다도 작게 설정되어 있고, 또한 비정질 탄소막(4)의 표면은 복합 입자(3)의 형상과는 무관하게 요철이 없는 매끄러운 면에 형성되어 있다.

<70>

본 발명의 탄소질 재료는 도 1 내지 도 4에 나타낸 것에 한정되지 않고, 상

수의 복합 입자(3)가 서로 분산된 상태로 접합하여, 비정질 탄소막(4)이 복합 입자(3)의 입경보다도 크게 또한 균일한 막 두께로 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)를 덮도록 형성되어 있고 이 비정질 탄소막(4)에 의해서 복수의 흑연 입자(2)가 결합되어 구성된다. 도 2는 2개 또는 3개의 흑연 입자(2)가 비정질 탄소막(4)에 의해서 결합되어 있는 상태를 나타내지만, 이에 한정되지 않고 4개 이상의 흑연 입자(2)가 비정질 탄소막(4)에 의해서 결합되어 있더라도 좋다.

<68> 또한, 도 3에 나타내는 탄소질 재료(1)는 흑연 입자(2)의 표면에 복수의 복합 입자(3)가 서로 분산된 상태로 접합하여, 비정질 탄소막(4)이 이 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)를 피복함으로써 구성된다. 도 3에 나타내는 비정질 탄소막(4)의 막 두께는 불균일이며, 예를 들면, 흑연 입자(2)만을 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다 크게 설정되어, 복합 입자(3)를 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다 작게 설정되어 있다.

<69> 또한, 도 4에 나타내는 탄소질 재료(1)는 흑연 입자(2)의 표면에 복수의 복합 입자(3)가 서로 분산된 상태로 접합하여 비정질 탄소막(4)이 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)를 피복함으로써 구성된다. 도 4에 나타내는 비정질 탄소막(4)의 막 두께는 불균일이며, 예를 들면, 흑연 입자(2)만을 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다도 크게 설정되어 있고, 복합 입자(3)을 덮는 부분으로서는 복합 입자(3)의 입경보다도 작게 설정되어 있고, 또한 비정질 탄소막(4)의 표면은 복합 입자(3)의 형상과는 무관하게 요철이 없는 매끄러운 면에 형성되어 있다.

<70> 본 발명의 탄소질 재료는 도 1 내지 도 4에 나타낸 것에 한정되지 않고, 상

기의 용어의 정의를 만족하는 한 어떠한 것이라도 좋다.

<71> 탄소질 재료에 포함되는 흑연 입자(2)는 X-선 광각회절에 의한 (002)면의 면간격  $d_{002}$ 가 0.335nm 이상 0.337nm 미만으로 된 것을 이용하는 것이 바람직하고, 0.335nm 이상 0.34nm 이하의 것이 보다 바람직하다.

<72> 면간격  $d_{002}$ 가 0.337nm 이상으로서는 흑연 입자의 결정성이 저하되어, 초기 비가역용량이 현저히 증가하고 흑연 입자의 전자전도성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<73> 또한, 흑연 입자의 입경은  $2\mu\text{m}$  이상  $70\mu\text{m}$  이하의 범위가 바람직하다. 흑연 입자(2)의 입경이  $2\mu\text{m}$  미만일 경우에는 흑연 입자(2)의 입경이 복합 입자(3)의 입경보다 상대적으로 작아져, 복합 입자(3)를 흑연 입자(2)의 표면에 균일하게 부착시키기 어렵게 되기 때문에 바람직하지 않고, 입경이  $70\mu\text{m}$  이상이면 탄소질 재료와 집전체 등과의 밀착성이 저하되고, 전지의 전극내의 공극도 커지기 때문에 바람직하지 않다.

<74> 다음에, 비정질 탄소막(4)은 도 1 내지 도 4에 도시한 바와 같이, 흑연 입자(2) 및 복합 입자(3)를 덮고, 복합 입자(3)를 흑연 입자(2)의 표면에 부착시키고 있다. 이 비정질 탄소막(4)은 도 2에 나타난 바와 같이, 흑연 입자(2) 끼리를 결합시키는 작용도 한다.

<75> 이 비정질 탄소막(4)은 열가소성 수지, 열경화성 수지, 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 페놀계 수지, 석탄계펄치 재료, 석유계펄치 재료, 타르계 재료 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 재료를 열처리하여 얻어진 것으로

로, 흑연화가 비교적으로 커지 않는 것으로 비정질인 것이며, 0.37nm 이상의 면간격 d002를 가지는 것이다. 비정질 탄소막(4)이 비정질이기 때문에 유기전해액이 비정질 탄소막(4)에 닿아도 분해될 우려가 없고, 탄소질 재료(1)의 충방전효율을 높일 수 있다. 비정질 탄소막(4)의 면간격 d002가 0.37nm 미만이면, 비정질 탄소막(4)의 결정성이 향상되어 흑연구조에 근접하고, 유기전해액을 분해시켜 버릴 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

<76> 또한, 비정질 탄소막(4)에 의해서 복합 입자(3)를 흑연 입자(2)의 표면에 배치시키고 있기 때문에, 비교적 고비저항인 복합 입자(3)가 흑연 입자(2)로부터 유리하는 것을 방지하여, 충방전 반응에 기여하지 않는 복합 입자(3)의 발생을 방지할 수 있다.

<77> 또한, 이 비정질 탄소막(4)은 상기의 고분자재료를 용해시킨 용매중에 투입하여 흑연 입자(2)의 표면에 고분자재료를 석출시키고 또한, 소성하여 얻어진 것이기 때문에 흑연 입자(2) 전체를 완전히 피복시키는 것이 가능하고 또, 밀도가 비교적 낮은 리튬 이온이 투과하기 쉽기 때문에 흑연 입자(2) 및 복합 입자(3)와 리튬 이온과의 반응을 저해하는 일이 없다.

<78> 비정질 탄소막(4)의 막 두께는 50nm 이상 5 $\mu$ m 이하의 범위인 것이 바람직하다. 막 두께가 50nm 미만이면 흑연 입자(2)가 완전히 피복되지 않고, 복합 입자(3)가 흑연 입자(2)로부터 탈락할 우려가 있기 때문에 바람직하지 않고, 막 두께가 5 $\mu$ m 이상이면 비정질탄소에 기인하는 비가역용량이 증가하기때문에 바람직하지 않다.

<79> 다음에, 복합 입자(3)는 도 5에 도시한 바와 같이, Si 미립자(5)의 주위에 도전성 탄소재(6)가 배치되고, Si 미립자(5)와 도전성 탄소재(6)가 경질탄소막(7)에 의해서 피복되어 이루어지는 것이다.

<80> 또한, Si 미립자(5)는 결정질 Si 상 중에  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 석출한 것이다.

<81> 여기에서, 「주위에」는 Si 미립자(5)에 대한 도전성 탄소재(6)의 위치관계를 나타내는 것으로서, Si 미립자의 「표면상 또는 표면근방」을 의미한다. 즉, 도전성 탄소재(6)가 Si 미립자(5)의 표면에 접합한 상태와 도전성 탄소재(6)가 Si 미립자(5)의 표면에서 떨어져 Si 미립자(5)의 주위에 위치하는 것을 포함한다.

<82> 또한, Si 미립자(5)와 도전성탄소재(6)를 경질탄소막(7)에 의해서 피복한다는 것은 Si 미립자(5) 및 도전성 탄소재(6)를 경질탄소막(7)에 의해서 완전히 덮어 Si 미립자(5)와 도전성 탄소재(6)를 결합시키는 것이나, 경질탄소막(7)중에 도전성 탄소재(6)를 배치하여 Si 미립자(5) 표면에 근접시키는 것을 포함한다.

<83> 또한, 「석출」은 결정상의 상태를 설명하는 용어이며, 모상 중에 모상과 조성이 다른 석출상이 형성된 상태를 의미한다. 즉,  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 Si 상중에 일체불가분에 포함된 상태를 의미하는 것이고,  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 서로 물리적으로 분리된 상태를 말하는 것이 아니다.

<84> 복합 입자(3)의 입경은 50nm 이상  $2\mu\text{m}$  이하의 범위가 바람직하고, 50nm 이상 500nm 이하의 범위가 보다 바람직하다.

<85>

복합 입자(3)의 입경을  $2\mu\text{m}$  이하로 하는 것은 흑연 입자(2)의 표면에 복합 입자(3)를 분산 배치시키기 위해서는 복합 입자(3)의 입경을 흑연 입자(2)의 최소 입경인  $2\mu\text{m}$  이하로 할 필요가 있기 때문이며, 또한 입경을  $500\text{nm}$  이하로 하면 리튬의 흡장·방출에 따르는 Si 미립자(5)의 팽창·수축에 의한 체적변화를 작게 할 수 있기 때문이다. 또한 입경의 하한치를  $50\text{nm}$  이상으로 하는 이유는  $50\text{nm}$  이하에서는 복합 입자(3)에 포함되는 Si 미립자(5)의 결정구조의 붕괴가 심해지고, 리튬 흡장량이 저하되어 충방전용량이 적어질 우려가 있기 때문이다.

<86>

Si 미립자(5)는 결정질규소(Si 상)를 주체로서 포함하며, 또한  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 석출하여 이루어지는 것이며, 입경이  $10\text{nm}$  이상  $2\mu\text{m}$  미만의 범위의 것이다.

<87>

규소는 리튬과 합금을 형성하는 원소이며, 이 규소로 이루어지는 Si 상에 리튬 이온이 작용함으로써 합금을 형성한다. 특히, 리튬 이온은 Si 미립자(5)의 표면 또는 Si 미립자(5) 내부에 공극부분에 침입하여 합금을 형성하고, 이것에 의해 Si 미립자(5) 자체가 팽창한다.

<88>

또한, 이 Si 미립자(5)에는  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 포함되고, 이들 상은 리튬과 반응하지 않기 때문에 자체 용량을 갖지 않지만, 리튬 이온의 확산을 촉진하는 작용을 한다.

<89>

따라서, Si 상중에  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 포함되며, Si 상 중에 놓을 수 있는 리튬 이온의 확산속도가 향상되어, 예를 들면, 이 탄소질 재료가 고밀도로



충전된 전극에 있어서도 민첩한 Li 이온의 흡장·방출을 행할 수 있어 충방전효율을 향상시킬 수 있다.

<90>

또한, Si 미립자(5)에  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 포함되면 상대적으로 Si의 함유량이 저하되고, 또한 Si 상에 왜곡을 부여하여 결정성을 저하시킨다. 이것에 의해 리튬 이온의 흡장량이 약간 저하되지만 동시에 리튬의 흡장·방출에 따르는 Si 미립자의 팽창·수축도 적절히 억제된다. 이에 따라, Si 미립자의 체적팽창에 의한 미분화가 억제되고 Si 미립자의 체적팽창에 의한 복합입자의 탈락이 적어지고, 사이클 수명특성의 저하를 방지한다.

<91>

구체적으로는, X-선 광각회절에 의한 상기 Si 상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{Si}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiO}_2$  상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{SiO}_2}$ 로 하여, 상기 SiC 상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{SiC}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiB}_4$  상의 (104)면의 회절의 강도를  $P_{\text{SiB}}$ 로 했을 때,  $P_{\text{SiO}_2}/P_{\text{Si}}$ 가 0.005 이상 0.1 이하이며,  $P_{\text{SiC}}/P_{\text{Si}}$ 가 0.005 이상 0.1 이하이며,  $P_{\text{SiB}}/P_{\text{SiO}_2}$ 가 0.1 이상 5.0 이하이며,  $P_{\text{SiB}}/P_{\text{SiC}}$ 가 0.1 이상 5.0 이하인 것이 바람직하다.

<92>

$P_{\text{SiO}_2}/P_{\text{Si}}$ 가 0.005 미만이면  $\text{SiO}_2$  상의 함유량이 저하되어,  $\text{SiO}_2$  미립자 5의 팽창??수축을 억제할 수 없게 되고, 또한 리튬 이온의 확산속도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.  $P_{\text{SiO}_2}/P_{\text{Si}}$ 가 0.1 이상이면 Si 미립자(5) 중의 Si 상의 함유량이 저하되어 충방전용량이 저하되므로 바람직하지 않다.

<93> 또한,  $P_{SiB}/P_{SiO_2}$ 가 0.1 미만이면 Si 미립자(5)의 팽창·수축을 억제하는 효과가 거의 없게 되기 때문에 바람직하지 않다. 또,  $P_{SiB}/P_{SiO_2}$ 가 5.0 이상이면  $SiO_2$  상이 리튬 이온의 확산을 촉진시키는 효과를 방해하고 Si 상의 결정구조의 왜곡이 커져 방전용량이 감소하여 버리기 때문에 바람직하지 않다.

<94> 또한,  $P_{SiB}/P_{SiC}$ 가 0.1 미만이면 Si 미립자(5)의 팽창·수축을 억제하는 효과가 거의 없기 때문에 바람직하지 않다. 또,  $P_{SiB}/P_{SiC}$ 가 5.0 이상이면 SiC 상이 리튬 이온의 확산을 촉진시키는 효과를 방해하고 Si 상의 결정구조의 왜곡이 커져 방전용량이 감소하여 버리기 때문에 바람직하지 않다.

<95> 또한,  $SiO_2$  상, SiC 상은 특히 리튬 이온의 확산을 촉진시키는 효과가 높고,  $SiB_4$  상은 Si 미립자(5)의 팽창·수축을 억제하는 효과가 특히 강하지만, 각각 단독으로는 상기와 같은 효과를 충분히 발휘할 수가 없고, 모든 상이 공존함으로써 고 효율, 고용량유지율을 나타내는 전극재료를 얻을 수 있다. 따라서 본 발명에서는  $SiO_2$  상, SiC 상 및  $SiB_4$  상 모두를 반드시 포함하는 것이 바람직하다.

<96> 또한, Si 미립자(5)의 입경을 10nm 이상으로 하는 것은 Si 미립자(5)의 결정구조의 붕괴를 방지하여 Li 흡장량을 향상시키기 위해서이며, 입경을  $2\mu m$  미만으로 하는 것은 복합 입자(3)의 입경을 흑연 입자(2)의 최소입경인  $2\mu m$ 보다 적게 해야 하기 때문이다.

<97> 다음에 도전성 탄소재(6)는 Si 미립자(5)의 표면상 또는 표면근방에 배치되

어 이루어지는 것으로, 도 5에서 Si 미립자(5)의 주위에 입자상의 도전성 탄소재(6)가 배치되어 있지만, 도전성 탄소재(6)의 형상은 입자상에 한정되지 않고, 막형, 층형, 섬유형 등의 여러 가지 형태라도 된다. 도전성 탄소재(6)는 반도체인 Si 미립자(5)의 표면에 위치하여 Si 미립자(5)에 겹보기상의 도전성을 부여한다. 이 도전성 탄소재(6)의 비저항은  $10^{-4} \Omega \cdot m$  이하의 범위가 바람직하다. 비저항이  $10^{-4} \Omega \cdot m$  이상이면 Si 미립자(5)의 겹보기상의 도전성이 저하되어 Si 미립자(5)에 대한 리튬 이온의 충방전 반응이 원활히 진행하지 않고, 탄소질 재료의 충방전용량을 향상시킬 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 도전성 탄소재(6)로서는, 예를 들면, 카본블랙, 케첸블랙, 기상성장탄소섬유(VGCF) 등을 예로 들 수 있다.

<98> 경질탄소막(7)은 Si 미립자(5) 및 도전성 탄소재(6)를 덮고 도전성 탄소재(6)를 Si 미립자(5)의 표면에 배치시키고 있다. 이 경질탄소막(7)은 폴리비닐알콜이나 페놀 수지 등을 소성하여 얻어진 것으로, 굽힘 강도가  $500 \text{ kg/cm}^2$  이상이고 막 두께가  $10 \text{ nm}$  이상  $1 \mu\text{m}$  이하의 것이다.

<99> 경질탄소막(7)은 리튬 이온의 충방전 반응에 따르는 Si 미립자(5)의 팽창·수축에 기인하여 생기는 흑연 입자(2)로부터의 복합 입자(3)의 유리를 방지하기 위한 것으로, Si 미립자(5)의 팽창·수축을 기계적으로 억제한다. 따라서 경질탄소막(7)의 굽힘 강도를  $500 \text{ kg/cm}^2$  이상으로 하는 것이 바람직하다. 굽힘 강도가  $500 \text{ kg/cm}^2$  미만이면 Si 미립자(5)의 팽창·수축을 기계적으로 누를 수 없게 되어

복합 입자(3)가 흑연 입자(2)로부터 유리될 우려가 있어 바람직하지 않다.

<100>

또한, 경질탄소막(7)의 막 두께가 10nm 미만이면 도전성 탄소재(6)와 Si 미립자(5)와의 결합력이 저하되고 복합 입자(3)의 체적팽창을 억제하는 효과가 저하되어 바람직하지 않다. 또한, 막 두께가 1 $\mu$ m 이상이면 비정질탄소에 기인하는 비가역용량의 증가를 초래하기 때문에 바람직하지 않다.

<101>

그리고, 본 발명의 탄소질 재료에 있어서의 상기의 복합 입자(3)의 함유량은 1 중량% 이상 25 중량% 이하인 것이 바람직하다. 복합 입자(3)의 함유량이 1 중량% 미만인 경우에는 탄소재료만을 활물질로 사용하는 경우에 비하여 향상된 방전용량을 얻을 수 없어 바람직하지 않다. 또한, 함유량이 25 중량%를 넘으면 탄소 재료 부분의 기여가 적어서 방전초기에 Si의 반응전위에 달하여, 전지의 평균전압이 저하되기 때문에 바람직하지 않고, 또한, 복합 입자(3) 사이의 거리가 좁아지고 재응집화하여 Si 미립자(5)에 대한 체적팽창 수축이 일어나기 쉬워 사이클 수명특성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<102>

상기의 탄소질 재료(1)가 리튬 이온과 반응하는 경우에 리튬 이온이 주로 흑연 입자(2)에 흡장됨과 동시에 Si 미립자(5)와 화합하여 합금을 형성한다. 이 Si 미립자(5)의 표면에는 도전성 탄소재(6)가 부착되어 있고 도전성이 겉보기상으로 높아지고 있고, Si 미립자(5)에 대하여도 리튬 이온이 용이하게 합금화된다.

<103>

이 때, 흑연 입자(2) 및 Si 미립자(5)의 체적이 팽창하지만 Si 미립자(5)는 경질탄소막(7)에 의해 피복되어 있기 때문에 체적팽창이 기계적으로 억제되어, Si 미립자(5)를 포함하는 복합 입자(3)가 흑연 입자(2)로부터 해리되는 일이 없다.

- <104> 따라서, Si 미립자(5)를 충방전 반응에 기여할 수 있게 할 수 있어, 충방전 사이클이 진행하더라도 탄소질 재료(1)의 충방전용량이 저하되는 일이 없다.
- <105> 또한, 흑연 입자(2)와 복합 입자(3)를 비정질 탄소막(4)으로 덮어 흑연 입자(2)가 직접 유기전해액에 닿는 일이 없고, 유기전해액의 분해가 억제된다. 또, 복합 입자(3)이 흑연 입자(2)로부터 탈락하는 일이 없고, 또한 충전에 의한 체적팽창에 기인하는 Si 미립자(5)의 미분화가 방지된다.
- <106> 따라서 상기의 탄소질 재료(1)에 의하면, 충방전용량을 높게 하고, Si 미립자(5)의 체적팽창 및 복합 입자(3)의 탈락 및 충전에 따르는 체적팽창에 기인하는 Si 미립자(5)의 미분화를 억제하여 사이클 수명특성의 저하를 방지한다.
- <107> 상기의 탄소질 재료는, 예를 들면, 다음과 같이 하여 제조할 수가 있다.
- <108> 이 탄소질 재료의 제조는 복합입자를 제조하는 공정과 얻어진 복합입자에 흑연 입자를 혼합하여 이들을 비정질 탄소막으로 피복하는 공정으로 제조된다.
- <109> 먼저, 복합입자를 제조하는 공정에서는 Si 상만으로 이루어지는 Si 미립자와 붕소원으로서는 붕소 또는 산화 붕소 등의 붕소화합물을 준비하여 Si 미립자붕소 또는 붕소화합물을 탄소제도가니에 투입하여 불활성분위기속에서 1300 내지 1400℃ 정도로 120 내지 300 분간 가열한다. 이 가열에 의해 도가니의 구성 재료인 탄소와 Si 상과 반응하여 Si 미립자 중에 SiC 상이 석출하고, 또한 붕소원에 포함되는 붕소와 Si 상과 반응하여 Si 미립자 중에 SiB<sub>4</sub> 상이 석출되고, 또한 소량 혼입한 산소와 Si 상이 반응하여 Si 미립자 중에 SiO<sub>2</sub> 상이 석출된다.

<110>

단지, 가열온도가 1300℃ 미만 및/ 또는 가열시간이 120분 미만이면 SiO<sub>2</sub> 상, SiC 상 및 SiB<sub>4</sub> 상이 충분히 석출되지 않기 때문에 바람직하지 않고, 가열온도가 1400℃ 이상이면 Si가 용융하기 때문에 바람직하지 않고, 가열시간이 300분을 넘으면 SiO<sub>2</sub> 상, SiC 상 및 SiB<sub>4</sub> 상의 석출량이 과대해져 바람직하지 않다.

<111>

또, Si 미립자와 붕소, 붕소화합물 등의 붕소원의 혼합비율은 10:1로 하는 것이 바람직하다.

<112>

Si 미립자에 대하여 붕소량이 적으면 SiB<sub>4</sub> 상의 석출량이 적어지기 때문에 바람직하지 않고, 붕소량이 지나치게 되면 Si 상의 결정구조에 왜곡이 생겨 방전용량의 저하를 초래하기 때문에 바람직하지 않다.

<113>

다음에, 가열된 Si 미립자와 도전성 탄소재를 건식혼합 또는 습식혼합에 의해 혼합한다. 습식혼합의 경우, 이소프로필알콜, 아세톤, 에탄올, 물 등의 분산매를 이용하는 것이 바람직하다.

<114>

다음에, 고분자재료를 적당한 용매에 용해하여 이 용액에 Si 미립자와 도전성 탄소재의 혼합물을 혼합한 뒤 용매를 제거한다. 용매를 제거함으로써 Si 미립자 및 도전성 탄소재에 고분자막을 피복한 복합입자 전구체가 형성된다.

<115>

또 상기의 고분자재료는 열가소성 수지, 열경화성 수지, 비닐계 수지, 셀룰로오즈계 수지, 페놀계 수지 중 적어도 1 종을 이용하는 것이 바람직하고, 특히 페놀 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 또한 석탄계핏치재료, 석유계핏치재료, 타르계재료 등을 사용할 수도 있다.

<116>

다음에, 복합입자 전구체를 열처리함으로써, 고분자막을 탄화시켜 경질탄소막을 형성한다. 열처리는 진공 분위기 중 또는 불활성가스분위기 속에서 행하는 것이 바람직하고, 열처리온도는 800℃ 이상 1200℃ 이하의 범위가 바람직하고, 열처리시간은 120분 이상 행하는 것이 바람직하다.

<117>

열처리를 진공 분위기 또는 불활성가스분위기로 행하면 고분자막의 산화가 방지되고 양호한 경질탄소막이 형성될 수 있다.

<118>

또한, 열처리온도가 800℃ 미만이면 탄화가 완전히 행해지지 않고, 경질탄소막의 비저항이 높고, 리튬 이온의 삽입·탈리가 행해지기 어렵게 되어 바람직하지 않고, 열처리온도가 1200℃를 넘으면 Si 미립자가 탄화되어 SiC가 지나치게 생성함과 동시에 탄소막의 흑연화가 진행되어 막의 강도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<119>

마찬가지로, 열처리시간이 120분 미만이면 균일한 경질탄소막을 형성할 수 없기 때문에 바람직하지 않다.

<120>

이와 같이 하여, 복합입자가 얻어진다.

<121>

다음 공정에서는 얻어진 복합입자에 건식혼합 또는 습식혼합에 의행 흑연 입자를 혼합한다. 습식혼합의 경우 에탄올 등의 분산매를 이용하는 것이 바람직하다.

<122>

다음에 별도의 고분자재료를 적당한 용매에 용해하여 이 용액에 복합 입자 및 흑연 입자의 혼합물을 혼합한 후 용매를 제거한다. 용매를 제거함으로써 복합 입자 및 흑연 입자에 고분자막을 피복한 탄소질 재료 전구체가 형성된다.

<123>

또한, 상기의 고분자재료는 열가소성 수지, 열경화성 수지, 비닐계 수지, 셀룰로오즈계 수지, 페놀계 수지 등의 고분자재료 중 적어도 일종을 이용하는 것이 바람직하고, 특히 페놀 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 또한 석탄계핏치재료, 석유계핏치재료, 타르계재료 등을 사용할 수도 있다.

<124>

다음에, 탄소질 재료 전구체를 열처리함으로써 고분자막을 탄화시켜 비정질 탄소막을 형성한다. 열처리는 진공 분위기 중 또는 불활성가스분위기 속에서 행하는 것이 바람직하고, 열처리온도는 800℃ 이상 1200℃ 이하의 범위가 바람직하고, 열처리시간은 120분 이상 행하는 것이 바람직하다.

<125>

열처리를 진공 분위기 또는 불활성가스분위기로 행하면, 고분자막의 산화가 방지되고 양호한 비정질 탄소막이 형성될 수 있다.

<126>

또한, 열처리온도가 800℃ 미만이면 온도가 낮아 탄화가 완전히 행해지지 않고, 비정질 탄소막의 비저항이 높고, 리튬 이온의 삽입·탈리가 행해지기 어렵게 되어 바람직하지 않고, 열처리온도가 1200℃ 이상이면 Si 미립자가 탄화되어 SiC가 지나치게 생성되고 고분자막의 흑연화가 진행하여 비정질 탄소막의 강도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<127>

마찬가지로, 열처리시간이 120분 미만이면 균일한 정질탄소막을 형성할 수 없기 때문에 바람직하지 않다.

<128>

이와 같이 하여, 본 발명의 탄소질 재료가 얻어진다.

<129>

상기의 탄소질 재료를 가지는 음극, 리튬의 흡장·방출이 가능한 양극 및 유기 전해질에 의해 리튬 이차 전지를 구성할 수가 있다.



<130> 양극으로서는, 예를 들면,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiS}$ ,  $\text{MoS}$  등의 리튬의 흡장·방출이 가능한 양극재료나 유기디설파이드화합물 또는 유기폴리설파이드화합물 등의 양극재료를 포함하는 것을 예시할 수 있다.

<131> 양극 또는 음극의 구체적인 예로서, 상기 양극재료 또는 탄소질 재료에 결합재와 또한 필요에 따라 도전재를 혼합하여 이들을 금속박 또는 금속망으로 이루어지는 집전체에 도포하여 시트형으로 성형한 것을 예시할 수 있다.

<132> 유기전해질로서는 비프로톤성용매에 리튬염이 용해되어 이루어지는 유기전해액을 예시할 수 있다.

<133> 비프로톤성용매로는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란,  $\gamma$ -부틸락톤, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 등의 비양이온성용매 또는 이들 용매 중의 2 종 이상을 혼합한 혼합용매를 예시할 수 있고, 특히 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 중 어느 하나를 반드시 포함하고 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 중 어느 하나를 반드시 포함하는 것이 바람직하다.

<134> 또한, 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,

$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수이다.),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  등으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 리튬염을 혼합시켜 되는 것을 예시할 수 있고, 특히  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiBF}_4$  중 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하다.

<135> 또한, 이밖에도 리튬 이차 전지의 유기전해액으로서 종래부터 알려져 있는 것을 이용할 수도 있다.

<136> 또한, 유기전해질의 별도의 예로서, 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리비닐알콜(PVA) 등의 폴리머에 상기 리튬염의 어느 하나를 혼합시킨 것이나, 팽윤성이 높은 폴리머에 유기전해액을 함침시킨 것 등, 이른바 폴리머전해질을 이용하더라도 좋다.

<137> 또한, 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 전해질에만 한정되지 않고, 필요에 따라서 다른 부재 등을 포함할 수 있으며, 예를 들면 양극과 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 구비할 수도 있다.

<138> 상기의 리튬 이차 전지에 의하면, 상기 탄소질 재료(1)을 구비하고 있기 때문에, 에너지 밀도가 높고 사이클 수명특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구성할 수 있다.

<139> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것에 지나지 않으며, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<140> 탄소질 재료의 제조

<141> (실시예 1~4)

<142> 평균 입경이  $2\mu\text{m}$ 인 Si 분말 10g과 산화 붕소 1.4~2.8g 또는 붕소 1g을 내용적 200ml의 탄소제도가니에 넣어 아르곤가스분위기속에서  $1400^{\circ}\text{C}$ 로 240분간 가열했다. Si 미립자는 이 가열처리에 의해 응집후 경화하여 가열 전보다 큰 입자가 된다. 이것을 불밀에 의하여 300nm의 입도가 될 때까지 분쇄했다. 이 Si 미립자 중의 붕소의 함유량은 5 중량%였다.

<143> 다음에, 분쇄 후의 Si 미립자 1 중량부에 2 중량부의 카본블랙을 혼합했다. 또, 카본블랙은 비저항이  $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 의 것이었다.

<144> 다음에 10 중량부의 페놀 수지를 이소프로필알코올에 용해시킨 용액을 준비하여 이 용액에 상기의 Si 미립자 및 카본블랙의 혼합물을 혼합하여 충분히 교반한 뒤 용매를 제거하였다. 이와 같이 하여 Si 미립자의 표면에 카본블랙과 페놀 수지 피막이 부착하여 이루어지는 복합입자 전구체를 형성하였다.

<145> 다음에 이 복합입자 전구체를 아르곤분위기 중  $1000^{\circ}\text{C}$ 로 180분간 열처리함으로써 폴리비닐 알콜수지피막을 탄화하고 두께  $0.05\mu\text{m}$ 의 경질탄소막을 형성하였다.

<146> 또한, 상기와 같은 조건으로 폴리비닐 알콜수지를 단독으로 탄화시킨 경우 얻어지는 탄화물우리 굽힘 강도는  $800 \text{ kg/cm}^2$  정도인 것으로부터 상기의 경질탄소막의 굽힘 강도도 동일한 정도인 것으로 추정할 수 있다. 이와 같이 하여 복합입자를 얻었다.

<147> 다음에 평균 입자경  $15\mu\text{m}$ 의 천연흑연의 95 중량부에 5 중량부의 상기 복합입

자를 첨가하고 또한, 이소프로필알콜을 첨가하여 습식혼합하였다. 또한, 천연흑연의 X-선 광각회절에 의한 (002)면의 면간격  $d_{002}$ 는 0.3355nm였다.

<148>

다음에 상기의 천연흑연과 복합입자의 혼합물에 10 중량부의 페놀 수지를 포함하는 이소프로필알콜용액을 첨가하여 혼합한 뒤에 이소프로필알콜을 증발시켰다. 이와 같이 하여, 천연흑연의 표면에 복합입자와 폴리비닐 알콜수지피막을 부착하여 이루어지는 탄소질 재료 전구체를 형성하였다.

<149>

다음에, 이 탄소질 재료 전구체를 진공 분위기 중에 1000℃(1273K)로 소성함으로써, 페놀 수지를 탄화시키고 두께 0.05 $\mu$ m의 비정질 탄소막을 형성하였다.

<150>

또한, 상기와 같은 조건으로 페놀 수지를 단독으로 탄화시킨 경우에 얻어지는 탄화물의 (002)면의 면간격  $d_{002}$ 가 0.39nm정도인 것으로부터 상기의 비정질 탄소막의 면간격  $d_{002}$ 도 동일한 정도라고 추정된다. 이와 같이 하여 실시예 1~4의 탄소질 재료를 얻었다.

<151>

(비교예 1~3)

<152>

평균 입경 2.0 $\mu$ m의 Si 분말 10g과 산화붕소 2.8g 또는 붕소 1g을 내용적 100 ml의 지르코늄제도가니에 넣어 아르곤가스 분위기 속에서 1400℃로 180분간 가열한 것 이외는 상기 실시예 1~4와 같이 하여 비교예 1 및 2의 탄소질 재료를 얻었다.

<153>

또한 천연흑연만으로 이루어진 탄소질재료를 비교예 3으로 하였다.

<154>

#### 충방전 시험용 테스트셀의 제조

<155>

실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 제조한 탄소질 재료에 폴리불화비닐리덴을 혼합하고 또한 N-메틸피롤리돈을 첨가하여 슬러리액을 제조하였다. 이 슬러리액을

닥터블레이드에 의해 두께  $14\mu\text{m}$ 의 동박에 도포하고 진공 분위기 속에서  $120^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조시켜 N-피롤리돈을 휘발시켰다. 이와 같이 하여, 두께  $100\mu\text{m}$ 의 음극합제를 동박에 적층했다. 또한, 음극합제 중의 폴리불화비닐리덴의 함유량은 8 중량%이고, 음극합제의 밀도는  $1.5\text{ g/cm}^3$  이상이였다. 그리고, 음극합제를 적층시킨 동박을 직경  $13\text{mm}$ 의 원형으로 뚫어내어 실시예 1~4 및 비교예 1~3의 음극 전극을 제조하였다.

<156>

이 음극 전극을 작용전극으로 하고, 원형으로 펀칭한 금속리튬박을 대극으로 하여 작용전극과 대극과의 사이에 다공질 폴리프로필렌필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC) 및 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합용매에 용질로서  $\text{LiPF}_6$ 가  $1\text{ (mol/L)}$ 의 농도가 되도록 용해시킨 것을 이용하여, 코인형의 테스트셀을 제조하였다.

<157>

충방전 전류밀도를  $0.2\text{C}$ 로 하고, 충전종지전압을  $0\text{ V(Li/Li}^+)$ , 방전종지전압을  $1.5\text{ V(Li/Li}^+)$ 로 하여 충방전 시험을 하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 표 1에 음극 재료의 1 사이클에서의 방전용량 및 충방전효율이 기재되어 있다.

<158>

# 【표 1】

시료	첨가물질	Si 미립자 중의 붕소의 함유량 (중량 %)	도가니종류	방전용량 (mAh/g) (1 사이클)	충방전효율 (%) (1 사이클)
실시예 1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	탄소	425	89.3
실시예 2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	탄소	417	92.7
실시예 3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	탄소	383	92.8
실시예 4	B	10	탄소	439	90.0
비교예 1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	지르코늄	421	87.4
비교예 2	B	10	지르코늄	440	85.9

<159>

표 1에 보는 바와 같이, 1 사이클에서의 방전용량은 비교예 1 및 2가 실시예 1~4와 거의 동등하거나 또는 높은 것을 알 수 있다. 실시예 1~4의 경우 Si 미립자를 탄소계 도가니 속에서 가열한 것에 의해 Si 미립자의 Si 상 중에 SiC 상이 석출하여 리튬과 합금을 형성하는 Si 상의 함유량이 상대적으로 감소했기 때문이다.

<160>

한편, 비교예 1 및 2는 지르코늄 도가니를 이용하기 때문에 Si 미립자의 Si 상 중에는 SiC 상이 석출되지 않아 Si 상의 함유량이 상대적으로 실시예 1~4보다 더 높아진다.

<161>

또한, 실시예 1~4의 방전용량을 비교해 보면 실시예 4가 높은 방전용량을 나타내고 있다. 이것은 실시예 1~3의 경우, Si 미립자와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하여 가열한 것에 의해 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산소원자가 Si를 산화하여 SiB<sub>4</sub> 상 이외에 SiO<sub>2</sub> 상이 비교적 많이 석출했기 때문에 Si 상의 함유량이 상대적으로 감소했기 때문이다.

<162>

한편, 실시예 4는, Si 미립자와 B를 혼합하여 가열했기 때문에, 실시예 1~3에 비해 산소가 적으며, 미량의 잔존산소 등에 의하여 소량의 SiO<sub>2</sub> 상이 석출되지 만, 실시예 1~3보다도 그 양은 적고, 이것 때문에 Si 상의 함유량이 상대적으로 실시예 1~3보다도 높아졌다.

<163>

또한, 실시예 1~3에 있어서  $B_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라서 방전용량이 저하되고 있다. 이것은,  $B_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라서  $SiB_4$  상이 많이 석출되어, Si 상의 함유량이 상대적으로 감소했기 때문이다.

<164>

다음에 충방전효율에 관하여 살펴보면, 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~4의 충방전효율이 비교예 1 및 2보다도 높다는 것을 알 수 있다. 이것은, Si 미립자 중에 SiC 상,  $SiO_2$  상 및  $SiB_4$  상이 석출되어, 리튬과 합금을 형성하는 Si 상의 함유량이 상대적으로 감소하여 Si 미립자 자체의 팽창·수축이 적절히 억제되어, 이로 인하여 복합입자가 흑연으로부터의 유리되는 양이 줄어들어 충방전효율이 향상되었다.

<165>

또한, SiC 상,  $SiO_2$  상 및  $SiB_4$ 의 석출에 의해, Si 상의 결정성이 저하되고, 이로 인하여 Si 상 중에 놓을 수 있는 리튬의 확산속도가 향상되어 충방전효율이 향상되었다.

<166>

도 6은, 실시예 2의 탄소질 재료의 Si 미립자의 X선 회절패턴을 나타낸다. 도 6에 나타난 바와 같이, Si 상 이외에, SiC 상,  $SiO_2$  상 및  $SiB_4$  상으로부터의 회절 피크가 나타난다.

<167>

Si 상의(111)면의 회절 강도를  $P_{Si}$ 로 하고,  $SiO_2$  상의(111)면의 회절 강도를  $P_{SiO_2}$ 로 하고, SiC 상의 (111)면의 회절 강도를  $P_{SiC}$ 로 하고,  $SiB_4$  상의 (104)면의 회절 강도를  $P_{SiB}$ 로 했을 때, 도 6로부터,  $P_{SiO_2}/P_{Si} = 0.034$ 이며,  $P_{SiC}/P_{Si} = 0.044$ 이며,

$P_{SiB}/P_{SiO_2} = 1.50$ 이고,  $P_{SiB}/P_{SiC} = 1.16$ 이다.

<168> 표 2에는 실시예 1~2 및 비교예 3의 20 사이클 및 100 사이클에서의 방전용량과 1 사이클에서의 방전용량을 측정하여 용량비 즉, 용량 유지율을 나타내었다. 용량 유지율의 측정은 1C로 하였다.

<169> 【표 2】

시료	가열분쇄후의 Si 미립자	용량 유지율 (20 사이클/ 1 사이클)	용량 유지율 (100 사이클/ 1 사이클)
실시예 1	0.3 $\mu$ m	89.0%	71%
실시예 2	0.3 $\mu$ m	88.0%	74%
비교예 3	-	84.4%	47%

<170> 표 2에 나타난 바와 같이, 용량 유지율은 실시예 1 및 2가 비교예 3보다 상당히 높음을 알 수 있다.

<171> 이것은 1 사이클에서의 충방전효율이 향상된 이유와 마찬가지로, Si 미립자 중에 SiC 상, SiO<sub>2</sub> 상 및 SiB<sub>4</sub> 상이 석출되어, 리튬과 합금을 형성하는 Si 상의 함유량이 상대적으로 감소하여, Si 미립자자체의 팽창·수축이 적절히 억제되고, 이것에 의해 복합입자가 흑연으로부터의 유리되는 양이 줄어들어, 사이클 수명특성이 향상했기 때문이다.

<172> 또, SiC 상, SiO<sub>2</sub> 상 및 SiB<sub>4</sub> 상의 석출에 의해, Si 상의 결정성이 저하되어, 이것에 의해 Si 상 중에 놓을 수 있는 리튬의 확산속도가 향상되었고, 사이클 수명특성이 향상되었다.

### 【발명의 효과】



<173>

이상, 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명의 탄소질 재료에 의하면, 흑연입자 및 Si 미립자가 Li를 흡장하기 때문에, 흑연 입자 단독의 경우보다도 충방전용량이 향상된다. 또한, 흑연입자에 대하여 고비저항인 Si 미립자의 주위에 도전성 탄소재를 배치하는 것으로, Si 미립자의 도전성을 겹보기상 향상시킨다. 또한, Si 미립자를 경질탄소막으로 피복함으로써, Li의 흡장 방출에 따르는 Si 미립자의 체적팽창 수축이 기계적으로 억제된다. 더욱더, 흑연입자와 복합입자를 비정질 탄소막으로 덮는 것에 의해, 흑연입자가 직접 전해액에 닿은 일없이 전해액 분해가 억제됨과 동시에 복합입자가 흑연입자로부터 탈락하는 일이 없고, 또한 충전에 의한 체적팽창에 기인하는 Si 미립자의 미분화를 방지한다. 또한, 결정질 Si 상 중에  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 석출됨으로써, 상대적으로 Si 상의 함유량이 저감되고, Si 상에 왜곡을 부여하여 결정성을 저하시키고, 과도의 Li 흡장이 억제된다. 이에 따라, Li의 흡장·방출에 의한 Si 미립자의 팽창 수축이 적절히 억제된다.  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상은 Li와 반응하지 않기 때문에 자체는 용량을 안 갖지만, Li 이온의 확산을 촉진하고, Si 미립자의 체적팽창에 의한 미분화가 억제된다. 또한,  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상의 모두를 포함하기 때문에 상기의 기능을 보다 효과적으로 얻을 수 있다.

<174>

본 발명의 탄소질 재료로서는 충방전용량을 높게 하고, Si 미립자의 체적팽창 및 복합입자의 탈락 및 충전에 의한 체적팽창에 기인하는 Si 미립자의 미분화를 억제하여 사이클 수명특성의 저하를 방지할 수가 있다. 또, 본 발명의 리튬이차전

지에 의하면, 본 발명에 의한 탄소질 재료를 음극으로서 구비하고 있기 때문에, 에너지 밀도 및 사이클 수명특성을 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

X-선 광각회절에 의한 (002) 면의 면간격  $d_{002}$ 가 0.337nm 미만인 흑연 입자의 주위에, 규소 및 탄소를 함유하고 상기 흑연 입자보다 입경이 작은 복합입자가 분산 배치되어 있고,

상기 흑연 입자 및 상기 복합입자가 0.37nm 이상의 면간격  $d_{002}$ 를 가지는 비정질 탄소막에 의해서 피복되어 있고,

상기 복합입자는 결정질규소로 이루어지는 Si 미립자의 주위에 도전성 탄소재가 배치되고, 상기 Si 미립자 및 상기 도전성 탄소재가 경질탄소막에 의해 피복되고, 상기 Si 미립자는 결정질 Si 상중에  $\text{SiO}_2$  상, SiC 상 및  $\text{SiB}_4$  상이 석출된 것을 특징으로 하는 탄소질 재료.

【청구항 2】

제1항에 있어서, Si:C의 중량비는 0.1:99.9 내지 50:50인 것을 특징으로 하는 탄소질 재료.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, X-선 광각회절에 의한 상기 Si 상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{Si}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiO}_2$  상의 (111)면의 회절의 강도를  $P_{\text{SiO}_2}$ 로 하고, 상기 SiC 상의 (111)면의 회절 강도를  $P_{\text{SiC}}$ 로 하고, 상기  $\text{SiB}_4$  상의 (104)면의 회절 강도를  $P_{\text{SiB}}$ 로 했을 때,  $P_{\text{SiO}_2}/P_{\text{Si}}$ 가 0.005 이상 0.1 이하이며,  $P_{\text{SiC}}/P_{\text{Si}}$ 가 0.005 이상

0.1 이하이며,  $P_{SiB}/P_{SiO_2}$ 가 0.1 이상 5.0 이하이며,  $P_{SiB}/P_{SiC}$ 가 0.1 이상 5.0 이하인 것을 특징으로 하는 탄소질 재료.

【청구항 4】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 흑연 입자의 입경이  $2\mu m$  이상  $70\mu m$ 이하의 범위에 있고, 상기 복합입자의 입경이  $50nm$  이상  $2\mu m$  이하의 범위에 있고, 상기 비정질 탄소막의 막 두께가  $50nm$  이상  $5\mu m$  이하의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 탄소질 재료.

【청구항 5】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 Si 미립자의 입경이  $10nm$  이상  $2nm$  미만의 범위에 있고, 상기 도전성 탄소재의 비저항이  $10^{-4} \Omega \cdot m$ 이하이며, 또한 상기 경질 탄소막의 굽힘 강도가  $500 \text{ kg}/\text{cm}^2$  이상이고 막 두께가  $10nm$  이상  $1\mu m$  이하인 것을 특징으로 하는 탄소질 재료.

【청구항 6】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합입자의 함량이 1 중량% 이상 25 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 탄소질 재료.

【청구항 7】

제1항 또는 제2항의 탄소질 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

【청구항 8】

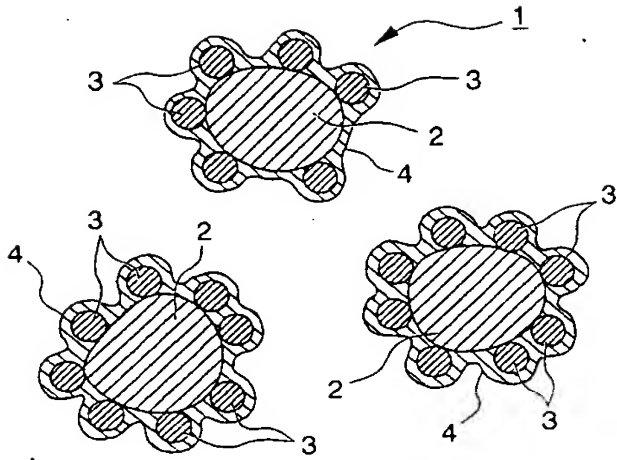
결정질규소로 이루어지는 Si 미립자를  $B_2O_3$  분말과 동시에 탄소제 도가니 속에서  $1300^{\circ}C$  이상  $1400^{\circ}C$  이하에서 소성함으로써, 결정질 Si 상중에  $SiO_2$  상, SiC 상 및  $SiB_4$  상을 석출시키는 공정;

상기 Si 미립자에 도전성 탄소재를 부착하고 상기 Si 미립자를 덮는 고분자 재료피막을 형성하여 복합입자 전구체로 하고, 또한 상기 복합입자 전구체를 소성함으로써 상기 고분자 피막을 경질탄소막으로 하는 복합입자를 얻는 공정; 및

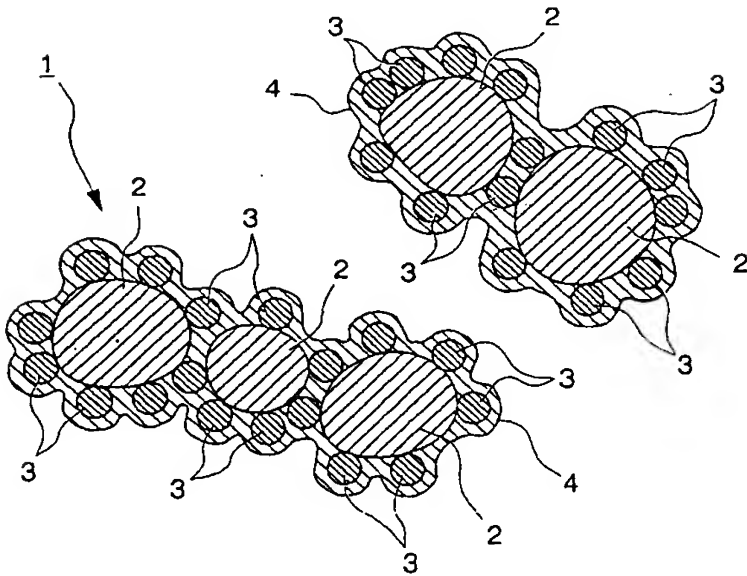
흑연 입자에 상기 Si 미립자를 부착하고 상기 흑연 입자를 덮는 고분자 재료 피막을 형성하여 탄소질 재료 전구체로 하고, 또한 상기 탄소질 재료 전구체를 소성함으로써 상기 고분자피막을 비정질 탄소막으로서 탄소질 재료를 얻는 공정으로 되는 것을 특징으로 하는 탄소질 재료의 제조 방법.

【도면】

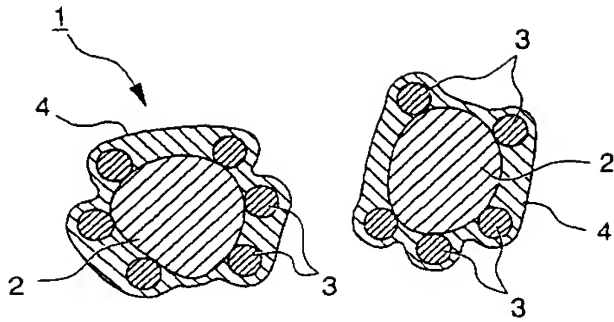
【도 1】



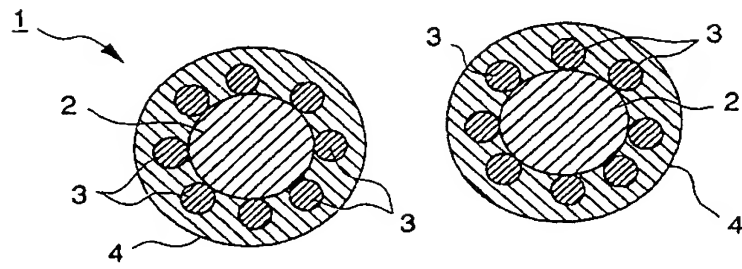
【도 2】



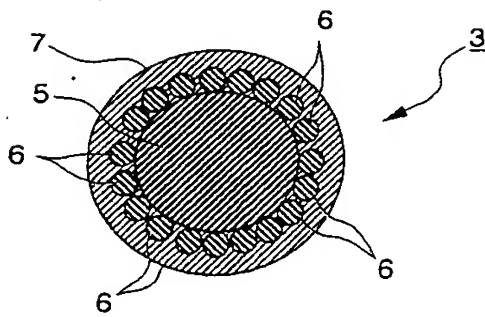
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

